

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 avril 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/026806 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C07C 67/343, 69/618, 69/608, C07B 37/00, C07D
213/55, 333/24, C07C 69/65, 69/734

(74) Mandataire : ANDRIEU, Isabelle; Rhodia Services, Di-
rection de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq,
F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002781

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :

22 septembre 2003 (22.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/11731 23 septembre 2002 (23.09.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED [GB/GB];
Oak House, Reeds Crescent, Watford WD24 4QP (GB).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
TOUCHARD, François [FR/FR]; 6, rue des Muriers,
F-69100 Villeurbanne (FR). BUISINE, Olivier [FR/FR];
77, rue Parmentier, F-69007 Lyon (FR). LE GUYADER,
Frédéric [FR/FR]; 30, rue du Rhône, F-69007 Lyon (FR).
SCHLAMA, Thierry [FR/FR]; 20, Chemin de Parsonge,
F-69570 Dardilly (FR). MANFRE, Franco [FR/FR]; 68,
Chemin du Rafour, F-69130 Ecully (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:

22 avril 2004

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DIASTEREOSELECTIVE METHOD OF PREPARING OLEFINS BY MEANS OF THE HORNER-WADSWORTH-EMMONS REACTION, COMPRISING THE ADDITION OF A TRIS-(POLYOXAALKYL)-AMINE SEQUESTERING AGENT

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DIASTEREOSELECTIF D'OLEFINES PAR LA REACTION D'HORNER-WADSWORTH-EMMONS COMPRENANT UN AJOUT D'UN AGENT SEQUESTRANT TRIS-(POLYOXAALKYL)-AMINE

(57) Abstract: The invention relates to a diastereoselective method of preparing olefins by means of the Horner-Wadsworth-Emmons reaction consisting in reacting a phosphonate on a carbonyl derivative in the presence of a base in an appropriate solvent and at a low temperature. The invention is characterised in that it comprises the addition of a tris-(polyoxaalkyl)-amine sequestering agent in a sufficient quantity to increase the diastereoselectivity of the olefin, said agent having formula (I): $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ (I), wherein: n is an integer between 0 and 10; R_1, R_2, R_3, R_4 can be identical or different and represent a hydrogen atom or an alkyl radical having between 1 and 4 carbon atoms; and R_5 represents a hydrogen atom, an alkyl radical or a cycloalkyl having up to 12 carbon atoms, a phenyl radical or a radical with formula $-C_mH_{2m}-F$ or $-C_mH_{2m+1}-F$, m being an integer between 1 and 12 and F being a phenyl radical.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation diastéréosélectif d'oléfines par la réaction d'Horner-Wadsworth-Emmons consistant à faire réagir à basse température un phosphonate sur un dérivé carbonyle en présence d'une base dans un solvant approprié, caractérisé en ce qu'on ajoute dans une quantité suffisante pour augmenter la diastéréosélectivité de l'oléfine un agent séquestrant tris-(polyoxaalkyl)-amine de formule (I) : $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ (I). Dans laquelle : n est un nombre entier compris entre 0 et 10 ; R_1, R_2, R_3, R_4 peuvent être identiques ou différents, et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou cycloalkyle ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle ou un radical de formule $-C_mH_{2m}-\Phi$, ou $-C_mH_{2m+1}-\Phi$, avec m étant un nombre entier compris entre 1 et 12 et Φ étant un radical phényle.

WO 2004/026806 A3



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/FR 03/02781

22 MAR 2005 28715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/343 C07C69/618 C07C69/608 C07B37/00 C07D213/55
 C07D333/24 C07C69/65 C07C69/734

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W. C. STILL, C. GENNARI: "Direct Synthesis of Z-Unsaturated Esters" TETRAHEDRON LETTERS., vol. 24, no. 41, 1983, pages 4405-4408, XP001149087 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4039 cited in the application the whole document	1
A	J. MOTOYOSHIYA: "Recent development of Z-selective Horner-Wadsworth-Emmons reaction" TRENDS IN ORGANIC CHEMISTRY, vol. 7, 1998, pages 63-73, XP008017925 XX, XX the whole document	1

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2004

Date of mailing of the international search report

17/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/TR 03/02781

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. E. MCMURRY ET AL.: "An Efficient Method for the preparation of Alkylidenecyclopropanes" TETRAHEDRON LETTERS., vol. 29, no. 21, 1988, pages 2531-2534, XP002244910 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4039 the whole document -----	1
A	N. DAUBRESSE: "Phase Transfer Wittig Reaction with 1,3-Dioxolan-2-yl-methyltriphenyl phosphonium Salts" TETRAHEDRON., vol. 54, 1998, pages 10761-10770, XP002244911 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4020 the whole document -----	1
A	GÉRARD SOULA: "Tris(polyoxaalkyl)amines (Trident), anew class of solid-liquid phase-transfer catalysts" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 50, no. 20, 4 October 1985 (1985-10-04), pages 3717-3721, XP002105964 ISSN: 0022-3263 the whole document -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/TR 03/02781

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C67/343 C07C69/618 C07C69/608 C07B37/00 C07D213/55
 C07D333/24 C07C69/65 C07C69/734

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C C07B C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	W. C. STILL, C. GENNARI: "Direct Synthesis of Z-Unsaturated Esters" TETRAHEDRON LETTERS., vol. 24, no. 41, 1983, pages 4405-4408, XP001149087 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4039 cité dans la demande le document en entier	1
A	J. MOTOYOSHIYA: "Recent development of Z-selective Horner-Wadsworth-Emmons reaction" TRENDS IN ORGANIC CHEMISTRY, vol. 7, 1998, pages 63-73, XP008017925 XX, XX le document en entier	1

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kardinal, S

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>J. E. MCMURRY ET AL.: "An Efficient Method for the preparation of Alkylidenecyclopropanes" TETRAHEDRON LETTERS., vol. 29, no. 21, 1988, pages 2531-2534, XP002244910 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4039 le document en entier</p>	1
A	<p>N. DAUBRESSE: "Phase Transfer Wittig Reaction with 1,3-Dioxolan-2-yl-methyltriphenyl phosphonium Salts" TETRAHEDRON., vol. 54, 1998, pages 10761-10770, XP002244911 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4020 le document en entier</p>	1
A	<p>GÉRARD SOULA: "Tris(polyoxaalkyl)amines (Trident), anew class of solid-liquid phase-transfer catalysts" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 50, no. 20, 4 octobre 1985 (1985-10-04), pages 3717-3721, XP002105964 ISSN: 0022-3263 le document en entier</p>	1